

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3132885 A1

⑮ Int. Cl. 3:  
A61K 7/13

⑯ Aktenzeichen:  
⑯ Anmeldetag:  
⑯ Offenlegungstag:

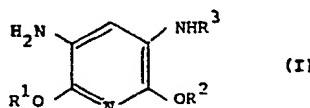
P 31 32 885.7  
20. 8. 81  
3. 3. 83

⑯ Anmelder:  
Wella AG, 6100 Darmstadt, DE

⑯ Erfinder:  
Clausen, Thomas, Dr., 6108 Weiterstadt, DE

⑯ Mittel und Verfahren zur Färbung von Haaren

Mittel und Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, wobei als Kupplersubstanz mindestens ein 3,5-Diaminopyridinderivat der allgemeinen Formel



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH bedeuten und R<sup>3</sup> Hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxalkyl darstellt, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze, verwendet wird. In den Haarfärbemitteln sollen die erfindungsgemäßen Kupplersubstanzen, von denen das 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin bevorzugt wird, in einer Konzentration von 0,01 bis 3,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2,0 Gew.-%, vorhanden sein. Die Kupplersubstanzen gemäß der Formel (I) sind lagerbeständig, gut in Wasser löslich und haben toxikologisch sowie dermatologisch günstige Eigenschaften. Die Kupplersubstanzen nach Formel (I) liefern in Kombination mit 1,4-Diaminobenzol oder dessen Derivaten sehr intensive blau-schwarze Töne ohne Rotanteil und in Kombination mit 4-Aminophenol kräftig leuchtende Gold-orangetöne.

(31 32 885)

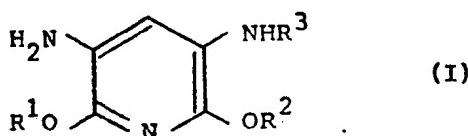
DE 3132885 A1

WELLA AG  
Berliner Allee 65  
6100 Darmstadt

Patentansprüche

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf  
5 der Basis einer Entwicklersubstanz-Kuppler-  
substanz-Kombination sowie gegebenenfalls  
anderer üblicher Farbkomponenten und üblicher  
10 Zusätze, dadurch gekennzeichnet,  
daß es als Kupplersubstanz mindestens  
ein 3,5-Diaminopyridinderivat der allgemeinen  
Formel I

15



wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander CH<sub>3</sub>,  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH bedeuten und R<sup>3</sup> Hydrogen,  
20 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl darstellt,  
auch in Form der physiologisch verträglichen  
Salze, enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die Kupplersubstanz der allgemeinen Formel I in einer Menge von etwa 0,01 bis 3,0 Gew. %, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew. %, enthält.

30 3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Kupplersubstanz 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin enthält.

- 2 -

4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine bekannte Kupplersubstanz enthält, welche ausgewählt ist aus Resorcin, 4-Chlorresorcin,  
5 2-Methylresorcin, 2-Amino-4-( $\beta$ -hydroxyethylamino)-anisol, 2,4-Diaminophenylethanol, 2,4-Diamino-phenoxyethanol, 2,4-Diaminoanisol, 2,4-Diamino-phenetol, 1,5-Dihydroxytetralin, m-Aminophenol,  
10 3-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-6-methylphenol, 4-Hydroxy-1,2-methylendioxybenzol und 4-Amino-1,2-methylendioxybenzol.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanz ausgewählt ist aus 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diamino-toluol, 2,5-Diaminoanisol, 2,5-Diaminobenzylalkohol,  
15 3-Methyl-4-aminophenol und 4-Aminophenol.
- 20 6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge der Kupplersubstanz-Entwicklersubstanz-Kombination etwa 0,1 bis 5,0 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew. %, beträgt.
- 25 7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Farbkomponente enthält, welche ausgewählt ist aus 6-Amino-2-methylphenol, 6-Amino-3-methylphenol, 6-Amino-3-ethoxyphenol, Diamond Fuchsin (C.I. 42 510), Leather Ruby HF (C.I. 42 520), 2-Nitro-1,4-diaminobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 2-Amino-5-nitrophenol, Acid Brown 4 (C.I. 14 805), Acid Blue 135 (C.I. 13 385), Disperse Red 15 (C.I. 60 710),  
30 35 Disperse Violet 1 (C.I. 61 100), 1,4,5,8-Tetra-aminoanthrachinon und 1,4-Diaminoanthrachinon.

- 3 -

8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Antioxidantien, vorzugsweise Ascorbinsäure oder Natriumsulfit, enthält.
9. Mittel nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es einen üblichen Zusatz enthält, welcher ausgewählt ist aus Wasser, niederen aliphatischen Alkoholen, Fettalkoholsulfaten, Alkylsulfonaten, Alkylbenzolsulfonaten, Alkyltrimethylammoniumsalzen, Alkylbetainen, oxethylierten Fettalkoholen, oxethylierten Nonylphenolen, Fettsäurealkanolamiden, oxethylierten Fettsäureestern, höheren Fettalkoholen, Stärke, Cellulosederivaten, Vaseline, Paraffinöl, Fettsäuren, Lanolinderivaten, Cholesterin, Pantothensäure, Betain, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak, Monoethanolamin und Triethanolamin.
10. Mittel nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 8,0 bis 11,5 aufweist.
11. Verfahren zur oxidativen Färbung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Haarfärbemittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 nach Zugabe eines Oxidationsmittels, insbesondere Hydrogenperoxid, auf die Haare bringt, etwa 10 bis 45 Minuten lang bei einer Temperatur von 15 bis 50° C einwirken läßt, anschließend die Haare spült, gegebenenfalls wäscht und nachspült, und sodann trocknet.

- 4 -

W E L L A

Aktiengesellschaft

Darmstadt, den 18.08.1981

5 Mittel und Verfahren zur Färbung von Haaren

Gegenstand der Erfindung sind Mittel und Verfahren  
zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis von  
Entwickler- und Kupplersubstanzen, wobei als Kuppler-  
10 substanze ein Derivat des 3,5-Diaminopyridins verwendet  
wird.

Für die Haarfärbung haben Oxidationsfarbstoffe eine  
wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht  
15 hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen  
mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines  
geeigneten Oxidationsmittels.

Als Entwicklersubstanzen werden bevorzugt 2,5-Diamino-  
20 toluol, 4-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol verwendet,  
jedoch haben auch 2,5-Diaminoanisol, 2,5-Diamino-  
benzylalkohol und 2-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol  
eine gewisse Bedeutung erlangt. In bestimmten Fällen  
25 kann auch Tetraaminopyrimidin als Entwicklersubstanz  
eingesetzt werden. Die bevorzugt verwendeten Kuppler-  
substanzen sind  $\alpha$ -Naphthol, Resorcin, 4-Chlor-  
resorcin, m-Aminophenol, 5-Amino-o-kresol und Derivate  
des m-Phenyldiamins wie 2,4-Diaminophenetol und 2,4-  
30 Diaminoanisol. Diese Derivate sowie das m-Phenyldia-  
min selbst haben hierbei wegen ihrer Fähigkeit, bei  
der oxidativen Kupplung mit 1,4-Diaminobenzol bzw.  
1,4-Diaminobenzolderivaten Blautöne zu erzeugen, als  
sogenannte Blaukuppler Bedeutung erlangt.

35 An Oxidationsfarbstoffe, die zum Färben von mensch-  
lichen Haaren Verwendung finden, sind zahlreiche  
besondere Anforderungen gestellt. So müssen sie in  
toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenk-

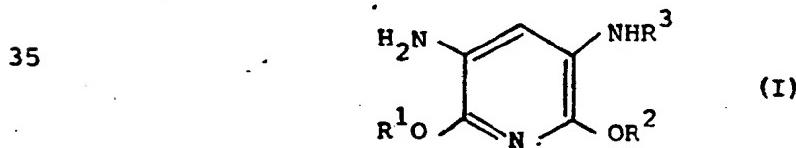
- 5 -

lich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen. Weiterhin ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwickler- und Kupplerkomponenten eine breite Palette unterschiedlicher Farbnuancen erzeugt werden kann. Außerdem wird für die erzielbaren Haarfärbungen eine gute Licht-, Dauerwell-, Säure- und Reibechtheit gefordert. Auf jeden Fall aber müssen solche Haarfärbungen ohne Einwirkung von Licht, chemischen Mitteln und Reibung über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben.

Das zur Zeit in Haarfärbemitteln als Blaukuppler verwendete m-Phenyldiamin, dessen Derivate 2,4-Diaminotoluol und 2,4-Diaminoanisol sowie auch in neuerer Zeit empfohlene Blaukuppler, wie beispielsweise 1-Hydroxy-3-amino-6-chlorbenzol und 2,4-Diamino-phenoxyethanol, können die vorstehend genannten Anforderungen jedoch nicht zufriedenstellend erfüllen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Haarfärbemittel sowie ein Haarfärbeverfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem die gestellten Anforderungen besser erfüllt werden.

Hierzu wurde nun gefunden, daß Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwickler-substanz-Kupplersubstanz-Kombination sowie gegebenenfalls anderer üblicher Farbkomponenten und üblicher Zusätze, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie als Kupplersubstanz mindestens ein 3,5-Diaminopyridinderivat der allgemeinen Formel I



- 6 -

wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH bedeuten und R<sup>3</sup> Hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl darstellt, auch in Form  
5 der physiologisch verträglichen Salze enthalten, in hervorragendem Maße der gestellten Aufgabe gerecht werden.

Die als Kupplersubstanzen in den erfindungsgemäßen  
10 Haarfärbemitteln enthaltenen 3,5-Diaminopyridinderivate der angegebenen Formel I, wie zum Beispiel 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 3,5-Diamino-2,6-diethoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-di-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-pyridin, sind gut in Wasser löslich. Sie  
15 weisen außerdem eine ausgezeichnete Lagerbeständigkeit, insbesondere als Bestandteil der hier beschriebenen Haarfärbemittel, auf.

In den Haarfärbemitteln sollen die erfindungsgemäßen  
20 Kupplersubstanzen, von denen das 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin bevorzugt ist, in einer Konzentration von etwa 0,01 bis 3,0 Gew. %, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew. %, enthalten sein.

25 Außerdem können in den Haarfärbemitteln zusätzlich bekannte Kupplersubstanzen, insbesondere Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-4-( $\beta$ -hydroxyethylamino)-anisol, 2,4-Diaminophenylethanol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,5-Dihydroxytetralin, m-Aminophenol, 3-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-6-methylphenol, 4-Hydroxy-1,2-methylendioxybenzol, 4-Amino-1,2-methylendioxybenzol, 2,4-Diaminoanisol und 2,4-Diaminophenetol enthalten sein.

- 7 -

Von den bekannten Entwicklersubstanzen kommen als Bestandteil der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel vor allem 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol,  
5 2,5-Diaminoanisol, 2,5-Diaminobenzylalkohol, 3-Methyl-4-aminophenol und 4-Aminophenol in Betracht.

Die genannten Kuppler- und Entwicklersubstanzen können in den Haarfärbemitteln jeweils einzeln oder  
10 im Gemisch miteinander enthalten sein.

Die Gesamtmenge der in den hier beschriebenen Haarfärbemitteln enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination soll etwa 0,1 bis 5,0 Gew. %, 15 vorzugsweise 0,5 bis 3,0 Gew. %, betragen.

Die Entwicklerkomponenten werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen, bezogen auf die Kupplerkomponenten, eingesetzt. Es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklerkomponente diesbezüglich  
20 in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß vorhanden ist. Besonders zur Erzielung matter Nuancen kann es gegebenenfalls günstig sein, die Entwicklerkomponente im Unterschluß zu verwenden.

25 Weiterhin können die Haarfärbemittel dieser Anmeldung zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol, 6-Amino-3-methylphenol und 6-Amino-3-ethoxyphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie Diamond Fuchsin (C.I. 42 510) und Leather Ruby HF (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 2-Nitro-1,4-diaminobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol und 2-Amino-5-nitrophenol,  
30 35 Azofarbstoffe wie Acid Brown 4 (C.I. 14 805) und

- 8 -

5 Acid Blue 135 (C.I. 13 385), Anthrachinonfarbstoffe wie Disperse Red 15 (C.I. 60 710) und Disperse Violet 1 (C.I. 61 100), außerdem 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon und 1,4-Diaminoanthrachinon enthalten.

10 15 Selbstverständlich können die Kuppler- und Entwicklersubstanzen sowie auch andere Farbkomponenten, sofern es Basen sind, in Form der physiologisch verträglichen Säureadditionssalze, wie beispielsweise als Hydrochlorid bzw. Sulfat oder - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

20 15 Darüber hinaus können in den Haarfärbemitteln noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure oder Natriumsulfit, Parfümöl, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker, Pflegestoffe und andere vorhanden sein.

25 Die Zubereitungsform kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion.

30 Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

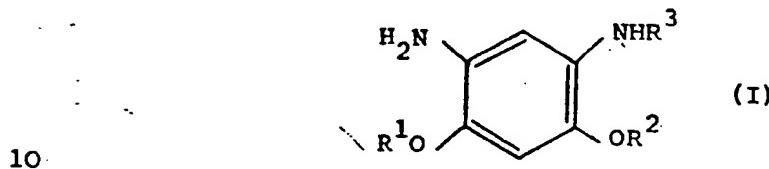
35 Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol, oder Glykole

- 9 -

- wie Glycerin und Glykolether wie Propylenglykol,  
weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen  
der anionischen, kationischen, amphoteren oder nicht-  
ionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fett-  
alkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate,  
Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethy-  
lierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fett-  
säurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner  
Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulose-  
derivate, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie  
außerdem Pflegestoffe wie Lanolinderivate, Cholesterin,  
Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile  
werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen ver-  
wendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren  
in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent,  
während die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis  
25 Gewichtsprozent in den Zubereitungen enthalten  
sein können.
- 20 Je nach Zusammensetzung können die erfindungsgemäßen  
Haarfärbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch  
reagieren. Insbesondere weisen sie einen pH-Wert im  
alkalischen Bereich zwischen 8,0 und 11,5 auf, wobei  
die Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es  
können aber auch organische Amine, zum Beispiel Mono-  
ethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische  
Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Ver-  
wendung finden.
- 25 30 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur oxidativen  
Färbung von Haaren vermischt man die Haarfärbemittel  
auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-  
Kombination sowie gegebenenfalls anderer üblicher Farb-

- 10 -

komponenten und üblicher Zusätze, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kuppler-  
 5 substanz mindestens ein 3,5-Diaminopyridinderivat der allgemeinen Formel I.

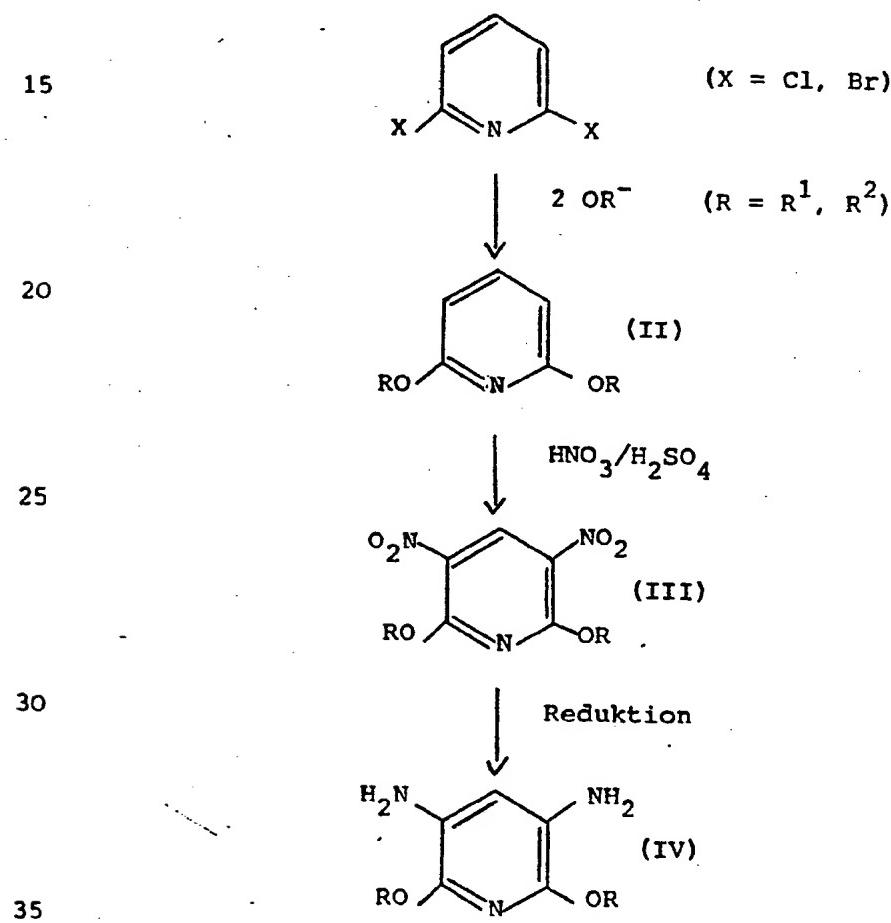


wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 10 oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH bedeuten und R<sup>3</sup> Hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl  
 15 oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl darstellt, auch in Form des Salzes enthalten, kurz vor dem Gebrauch mit einem  
 20 Oxidationsmittel und trägt dieses Gemisch auf das Haar auf. Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommt hauptsächlich Hydrogenperoxid, beispielsweise als 6 %ige wäßrige Lösung bzw. dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Betracht. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50° C etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet.  
 25 Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Abschließend wird das Haar getrocknet.  
 30 Die Herstellung der in den beschriebenen Haarfärbemitteln enthaltenen 3,5-Diaminopyridinderivate ist bekannt. Entsprechende Informationen können zum Beispiel der deutschen Offenlegungsschrift 2 445 002 entnommen werden.

35

- 11 -

Nach einem weiteren Syntheseweg werden als Ausgangs-  
 substanz das 2,6-Dichloro- oder 2,6-Dibromopyridin  
 eingesetzt. Durch nucleophile Substitution des Halo-  
 gens durch das entsprechende Alkoholat und an-  
 schließende Nitrierung gelangt man gemäß nachstehendem  
 Reaktionsschema zu dem entsprechenden 3,5-Dinitro-2,6-  
 dialkoxypyridin (III). Schließlich wird die so er-  
 haltene Dinitroverbindung durch Reduktion der Nitro-  
 Gruppen in die gewünschte 3,5-Diamino-2,6-dialkoxy-  
 verbindung (IV) überführt.



- 12 -

Die entsprechenden N-substituierten Derivate des  
3,5-Diamino-2,6-dialkoxypyridins sind ebenfalls  
nach üblichen in der präparativen organischen  
5 Chemie-Literatur beschriebenen Syntheseschritten  
zugänglich. Hierzu wird die 2,6-Dialkoxypyridinver-  
bindung (II) zunächst mononitriert, und anschließend  
reduziert man die Nitrogruppe zur Aminogruppe. Es  
folgt die Monoalkylierung des Aminstickstoffs. Durch  
10 erneute Nitrierung und nachfolgende Reduktion der  
Nitrogruppe zur Aminogruppe gelangt man zum Endprodukt.

Hinsichtlich der färberischen Möglichkeiten bieten  
die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art  
15 und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite  
Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von  
blonden über braune, aschige, matte, goldene bis  
hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt.  
Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre be-  
20 sondere Farbintensität und Lichtechnikheit aus.

Von wesentlicher Bedeutung ist der durch die Verwen-  
dung der 3,5-Diaminopyridinderivate der angegebenen  
Formel (I) in den hier beschriebenen Haarfärbemitteln  
25 in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht, zum  
Beispiel gegenüber den bekannten Blauküpplern 2,4-  
Diaminotoluol, 2,4-Diaminoanisol und m-Phenyldiamin,  
erzielte Fortschritt. So zeigt die erfindungsgemäße  
Kupplersubstanz 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin im  
30 Ames-Test, im Gegensatz zu 2,4-Diaminotoluol oder 2,4-  
Diaminoethylbenzol, keine mutagene Wirkung an  
Salmonella typhimurium-Stämmen.

35 Die vorstehend angeführten Pyridinderivate liefern als  
Kupplersubstanzen in Kombination mit den Entwickler-

- substanzen 1,4-Diaminobenzol und dessen Derivaten sehr intensive blauschwarze Töne ohne Rotanteil, wie sie mit den für die Verwendung in Haarfärbemitteln bekannten Kupplersubstanzen, wie zum Beispiel 2,4-Diaminotoluol, 2,4-Diaminoanisol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2,6-Diaminotoluol, 2-Amino-4-( $\beta$ -hydroxyethylamino)-anisol oder 3-Amino-6-chlorphenol, nicht erzielt werden können.
- Liefert nämlich der zur Erzeugung von Matt- und Aschtönen unbedingt erforderliche Blaukuppler mit den vorstehend als Entwicklersubstanzen genannten 1,4-Diamino-Verbindungen rot- oder violettstichige Blautöne, so wird die Erlangung von Matt- und Aschtönen unmöglich oder sehr erschwert. Demgegenüber ist es wegen der vorteilhaften Eigenschaften der anmeldungsgemäßen Pyridinderivate, Blautöne ohne Rotanteil zu erzeugen, nun problemlos möglich, die Haare dauerhaft in aschigen oder matten Naturtönen zu färben, die auch am Licht stabil bleiben und nicht wie die mit m-Phenyldiamin hergestellten Nuancen nach Rot verschießen.
- Ein weiterer Vorteil der in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln enthaltenen 3,5-Diaminopyridinderivate besteht in dem breiten Spektrum der herstellbaren Farbtöne. So lassen sich zum Beispiel in Kombination mit 4-Aminophenol als Entwicklersubstanz kräftig leuchtende, modische Goldorangeröte erzeugen, zu deren Herstellung bisher Mischungen verschiedener Kuppler eingesetzt werden mußten.
- Schließlich ist mit Hilfe der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel auch eine Anfärbung von ergrautem, chemisch nicht geschädigtem Haar ohne Probleme und mit sehr

- 14 -

guter Deckkraft möglich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand  
5 der Erfindung näher erläutern.

### B e i s p i e l e

10

	<u>Beispiel 1</u>	Haarfärbemittel in Gelform
	0,75 g	3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin-di-hydrochlorid
	0,70 g	2,5-Diaminotoluolsulfat
15	0,30 g	Ascorbinsäure
	1,00 g	Hydroxyethylcellulose, hochviskos
	5,00 g	Laurylalkohol-diglykolethersulfat, Natriumsalz (28 %ige wäßrige Lösung)
	10,00 g	Ammoniak, 22 %ig
20	<u>82,25 g</u>	Wasser
	100,00 g	

50 g des obigen Haarfärbemittels werden kurz vor dem  
Gebrauch mit 50 ml Hydrogenperoxidlösung (6 %ig) ver-  
25 mischt und das Gemisch anschließend auf weiße  
menschliche Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungs-  
zeit von 30 Minuten bei etwa 40° C wird mit Wasser ge-  
spült und getrocknet. Das Haar ist tief blauschwarz  
gefärbt.

30

35

- 15 -

<u>Beispiel 2</u>		Haarfärbemittel in Gelform
	0,5 g	2,6-Di-( $\beta$ -hydroxyethyloxy)-3,5-diaminopyridin-dihydrochlorid
5	0,5 g	2,5-Diaminotoluolsulfat
	0,3 g	Ascorbinsäure
	1,0 g	Hydroxyethylcellulose, hochviskos
	5,0 g	Laurylalkohol-diglykoläthersulfat, Natriumsalz (28 %ige wässrige Lösung)
10	10,0 g	Ammoniak 22 %ig
	<u>82,7 g</u>	Wasser
	100,0 g	

50 g des obigen Haarfärbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 50 ml Hydrogenperoxidlösung (6 %ig) vermischt und das Gemisch anschließend auf blonde menschliche Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40° C wird mit Wasser gespült und getrocknet. Das Haar ist in einem intensiven Blauton gefärbt.

<u>Beispiel 3</u>		Haarfärbemittel in Gelform
	0,08 g	3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin-dihydrochlorid
25	0,30 g	1,4-Diaminobenzol
	0,25 g	Resorcin
	0,30 g	Ascorbinsäure
	15,00 g	Ölsäure
	7,00 g	Isopropanol
30	10,00 g	Ammoniak, 22 %ig
	<u>67,07 g</u>	Wasser
	100,00 g	

Man vermischt kurz vor Gebrauch 50 g dieses Haarfärbemittels mit 50 ml Hydrogenperoxidlösung (6 %ig) und

- 16 -

läßt das Gemisch 30 Minuten lang bei 40° C auf weiße menschliche Haare einwirken. Danach wird mit Wasser gespült und getrocknet. Das Haar hat eine natürlich wirkende mittelmattblonde Färbung erhalten.

	<u>Beispiel 4</u>	Haarfärbemittel in Cremeform
5	0,60 g	3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridindihydrochlorid
10	0,30 g	4-Aminophenol
	0,30 g	Natriumsulfit, wasserfrei
	3,50 g	Laurylalkohol-diglykolethersulfat, Natriumsalz (28 %ige wäßrige Lösung)
	15,00 g	Cetylalkohol
15	3,00 g	Ammoniak, 22 %ig
	<u>77,30 g</u>	Wasser
	100,00 g	

50 g dieses Haarfärbemittels werden kurz vor Gebrauch mit 50 ml Hydrogenperoxidlösung (6 %ig) vermischt und das Gemisch anschließend auf weiße menschliche Haare aufgebracht. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40° C wird zunächst mit Wasser, sodann mit einer verdünnten Zitronensäurelösung gespült und schließlich getrocknet. Das Haar ist in einem modischen gold-orangen Farbton gefärbt.

Alle in der vorliegenden Anmeldung angegebenen Prozentzahlen stellen Gewichtsprozente dar.

30

35

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**